Über Tellurstickstoff

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Carl Mahr

aus Essen

Marburg 1928

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg als Dissertation angenommen am 11. Juli 1928.

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Strecker.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1928.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Allgemeiner Teil.

Der Tellurstickstoff ist zuerst von Metzner[1] durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Tellurtetrahalogenid dargestellt worden. Bei dieser Herstellung entsteht neben einem hochexplosiven Produkt, dem der Darsteller die Formel TeN zuerteilte, eine größere Menge Ammoniumhalogenid, welches Metzner durch Auswaschen mit Wasser entfernte. Später untersuchten W. Strecker und Ebert[2] erneut dieses aus flüssigem Ammoniak und Tellurtetrabromid entstehende Produkt. Es zeigte sich dabei, daß der gebildete Tellurstickstoff im Gegensatz zu den Angaben Metzners nicht mit Wasser ausgewaschen werden konnte, da er bei der Berührung mit Wasser stets explodierte. Die quantitative Ausgestaltung des Herstellungsweges ergab zudem, daß in den erhaltenen hochexplosiven Präparaten ein Gemisch von eigentlichem Tellurstickstoff und von Zwischenprodukten der nur unvollkommen verlaufenden Ammonolyse vorlag. Für die Zusammensetzung des Tellurstickstoffs machten Strecker und Ebert die Formel Te_3N_4 sehr wahrscheinlich.

Diese Formel konnte durch die Ergebnisse der hier vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Sie steht allerdings in einem gewissen Gegensatz zu der auf Grund des periodischen Systems in Analogie mit Schwefel- und Selenstickstoff zu erwartenden Zusammensetzung TeN. Die Formel Te_3N_4 rückt den Tellurstickstoff mehr zu den Metallnitriden. Eine Systematik der Nitride ist zwar nur in großen Zügen befriedigend, doch kann man wohl im wesentlichen zwei Gruppen unterscheiden, deren Verhalten auf einen verschiedenen Bau schließen läßt: Erstens solche Nitride, deren Zusammensetzung nicht auf Grund der normalen Valenz der Elemente zu erwarten ist. Diese sind endothermen Charakters

und leicht angreifbar. Das Prototyp für diese Klasse wäre der Schwefelstickstoff. Zweitens wären solche Nitride zu nennen, deren Zusammensetzung normal ist. Es gehören dazu Verbindungen der Nichtmetalle, die dann oft eine überraschende Beständigkeit besitzen (z. B. Borstickstoff BN), wie auch solche der Metalle. Die Nitride der edleren Metalle neigen zum Zerfall. Kupfernitrid ist bereits schwach explosiv, eine Eigenschaft, die beim Quecksilber ganz stark ausgeprägt ist, während die edelsten Metalle überhaupt keine analogen Verbindungen bilden. Die explosiven Verbindungen des Goldes und des Platins mit Stickstoff gehören nach Weitz[3] nicht hierher, da deren Aufbau auf Grund von Komplexformeln mit koordiniertem Ammoniak anders zu deuten ist. Der Tellurstickstoff wäre nun nach seinem Verhalten bei den Nitriden der edleren Elemente einzuordnen. Diese Tatsache wird verständlich bei einer näheren Betrachtung der Eigenschaften des Tellurs.

Wie aus den Arbeiten von Le Blanc[4] hervorgeht, die später weitgehend von Reichinstein[5] bestätigt wurden, ist das Tellur ein ausgesprochenes Zwitterelement, das heißt, es hat die Fähigkeit sowohl kathodisch als Te'' als auch anodisch als $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ in Lösung zu gehen. Damit in Einklang steht das Verhalten in seinen Verbindungen. Die des zweiwertigen Tellurs entsprechen völlig denen des Schwefels und des Selens, die Verbindungen des vierwertigen Tellurs verhalten sich anders. Sie zeigen bekanntlich Neigung, in komplexe Salze mit der Koordinationszahl 6 überzugehen. Auch gewisse Analogien mit Platinmetallen bestehen: die vier Valenzen des Tellurs sind wie beim Platin nicht räumlich-symmetrisch angeordnet, sondern in einer Ebene. Daher treten Stellungsisomere des Typs $TeCl_2(CH_3)_2$ auf[6]. W. Biltz und Friedrich[7] wollen dem Tellur sogar Edelmetallcharakter beilegen, weil aus Tellurtetrachlorid durch Silber das Tellur bis zu einem gewissen Gleichgewicht freigemacht werden kann. In der Bildungswärme der Chloride steht das Tellur auch tatsächlich zwischen Silber und Gold, welche Elemente ja, neben Wismut, auch seine häufigen Begleiter in der Natur sind. Übrigens paßt auch der legierungsartige Charakter der Telluride gut zu dem Metallverhalten des Elementes.

Ist bei diesen Eigenschaften des Tellurs die Formel Te_3N_4 durchaus verständlich, so spricht schließlich auch noch ein anderer Grund gegen die Analogie mit dem Schwefelstickstoff. Wie in anderen Gruppen des periodischen Systems, so beobachtet man auch in der 6. Gruppe gesetzmäßige Farbänderungen. So ist z. B. Schwefelwasserstoff farblos, Selenwasserstoff in flüssigem Zustande ebenfalls, flüssiger Tellurwasserstoff aber grüngelb. Nun ist der Schwefelstickstoff goldgelb, der Selenstickstoff wird als orangefarben beschrieben, demzufolge wäre für einen Tellurstickstoff TeN eine noch tiefere Farbe zu erwarten. Die hell zitronengelbe Farbe des Selenstickstoffes Te_3N_4 zeigt daher deutlich die Nichtzugehörigkeit zur Schwefel- und Selenstickstoffreihe.

Die eigenen Untersuchungen am Tellurstickstoff wurden erschwert durch die explosiven Eigenschaften der Substanz, die stets nur kleine Quantitäten zu bearbeiten erlaubten. So konnten Reaktionsprodukte stets nur in geringer Menge anfallen, wenn nicht überhaupt vorzeitiger Verlust durch Explosion eintrat. Unter zweckmäßigen Abänderungen gelang es dann später, die Herstellung einfacher und sicherer zu gestalten und eine Weiterverarbeitung des empfindlichen Produktes zu ermöglichen.

Die Darstellung des Tellurstickstoffes erfolgte nach der von Ebert[1] angegebenen Methode durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Tellurtetrabromid gemäß der Gleichung:

$$3\,TeBr_4 + 16\,NH_3 = Te_3N_4 + 12\,NH_4Br.$$

Es wurde jedoch die komplizierte Ebertsche Apparatur verlassen, da ja kein Grund mehr zu einem quantitativen Verfolgen des Reaktionsverlaufes vorlag. Man griff unter gewissen Abwandlungen auf das schon von Damiens[8] bei einer gelegentlichen Darstellung des Tellurstickstoffs benutzte Zweischenkelrohr zurück. Zugleich bestand dabei die Hoffnung, daß durch die erhöhte Temperatur, bei der man arbeiten konnte, die Ammonolyse rascher zum Endgleichgewicht führen würde. Bei dieser Darstellung (Kondensation von NH_3 über $TeBr_4$ im Zweischenkelrohr) traten anfangs häufig Explosionen auf, eine Erfahrung, die ja auch schon Metzner machte. Als Grund wurde

eine starke Temperaturerhöhung erkannt, die in der ersten Phase der Reaktion durch Anlagerung von Ammoniak an Tellurtetrabromid verursacht wird. Wird die Explosion vermieden, so ist das resultierende Produkt nach der Extraktion des Ammoniumbromids ein amorphes gelbes Pulver. In dem geschlossenen Rohr unter Ammoniak kann es relativ gefahrlos beliebig lange aufbewahrt werden. Bei Öffnen der Röhren und Abdunsten des Ammoniaks zeigt das Produkt das Aussehen eines eingetrockneten Gels und im übrigen alle von Ebert angegebenen Eigenschaften. Die Analysenzahlen stimmen ziemlich überein mit den Werten, die Ebert bei der Analyse seiner Produkte erhielt, und ebenso wird das durch längeres Evakuieren vom Ammoniakrest befreite Produkt von Wasser, Bromdampf oder konzentrierter Schwefelsäure zur Explosion gebracht. Doch erweist es sich als nicht entfernt so reibungsempfindlich wie das von Ebert dargestellte Präparat, offenbar deshalb, weil bei der hier angewandten Darstellungsweise die Bildung gröberer Teilchen hintangehalten wird und das Produkt so feinkörnig anfällt, daß Bruch eines Kristallkornes oder Verschiebung längs einer Gleitfläche als initiierendes Moment nicht in Frage kommt.

Wie erwähnt, bestand eine Diskrepanz in den Angaben Metzners und Eberts insofern, als ersterer sein Produkt mit Wasser ausgewaschen hatte, während letzterer nur die oben erwähnte Explosion der Substanz beim Zutropfen von Wasser feststellen konnte. Es ergab sich nun, daß diese Explosion durch Berührung mit Wasser nur dann eintritt, wenn das Produkt im hohen Vakuum vom Ammoniak befreit worden war. Es tritt hierbei der Einfluß der außerordentlich dispersen, oberflächenreichen Beschaffenheit des so dargestellten Tellurstickstoffs zutage. Wie überhaupt dieser Zustand anscheinend auch bei manchen anderen Nitriden vorliegt und einen die Eigenschaften weitgehend bestimmenden, bisher wohl noch nicht genügend berücksichtigten Einfluß hat. Die Explosion des Tellurstickstoffs mit Wasser ist nicht eine Folge von auftretender Reaktionswärme, sondern durch freiwerdende Benetzungswärme bedingt. Daß diese hohe Beträge erreichen kann, ist ja schon lange z. B. bei pulverförmiger Kieselsäure bekannt[9]. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme spricht

die Beobachtung, daß das im mäßigen Vakuum getrocknete Produkt meistens nicht mit Wasser oder Brom explodiert. Wird die große Oberfläche durch längeres Evakuieren mit einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe freigelegt, so tritt mit Wasser oder Brom stets Explosion ein. In diesem durch das starke Evakuieren geschaffenen Zustand tritt auch beim Zufügen trockenen wasserfreien Äthers ein zischendes Geräusch auf, augenscheinlich infolge der Benetzung. Wird der Äther abgedampft, so ist das Präparat nach kurzem Verweilen im Vakuum noch unempfindlich gegen Brom und Wasser. Wird dieses Produkt jetzt aber durch mäßiges Erhitzen und längeres Verweilen im Hochvakuum von den letzten Spuren des Äthers befreit und so die große Oberfläche erneut hergestellt, dann tritt wieder die Explosion beim Zutropfen von Brom auf.

In ätherfeuchtem Zustand ist das Produkt ohne Explosionsgefahr zu handhaben. Daß der Äther dabei keine Veränderungen hervorruft, beweist das oben geschilderte Verhalten und die Detonation des wieder getrockneten Präparates in der Flamme. Auch eine Kontrolle des Gewichtes vor und nach der Behandlung mit Äther und trockenem Benzol ergab nur eine belanglose Gewichtszunahme. Zugleich zeigte sich dabei, wie schwer die letzten Spuren Äther herauszubringen sind.

Im Zweischenkelrohr ist die Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf das Tellurtetrabromid bequem zu verfolgen. Zuerst entsteht ein äußerst voluminöses, ganz hellgelb gefärbtes Produkt. Wird die weitere Einwirkung von Ammoniak hier unterbrochen, so resultiert ein hellgelber, uneinheitlicher Stoff. Versuche, das etwa beigemengte Ammoniumbromid mit Aceton herauszulösen, führten zu keinem Erfolg. Von Wasser wird dieses Produkt sofort unter Abscheidung von weißer, telluriger Säure hydrolysiert. Beim Einbringen in die Flamme tritt Detonation ein. Weitere Einwirkung von Ammoniak führt dann zu dem schon oben erwähnten, von Ebert erhaltenen Produkt. Auch ein Zusatz von Natrium oder Natriumamid zum flüssigen Ammoniak, der die Ammonolyse weitertreiben sollte, ergab Produkte, die in Eigenschaften und Aussehen mit den anderen identisch waren.

Erhitzungsversuche mit diesen Produkten, die also nach Ebert Gemische von reinem Tellurstickstoff und einem bromhaltigen

Zwischenprodukt der Ammonolyse sind, führten zu unregelmäßigen Explosionstemperaturen von 210°—300°. Auch bei ganz langsamer Temperatursteigerung konnte der von Ebert beschriebene, durch Erhitzen eines seiner Präparate entstandene rote Körper nicht erhalten werden. Längeres Erhitzen bei 180°, 195°, 205°, 225° führte zu keiner Gewichtsabnahme, die etwa durch beginnende Stickstoffabspaltung hervorgerufen sein könnte.

Versuche, durch Bromierung der aus Tellurtetrabromid und Ammoniak entstandenen Produkte entweder Bromderivate zu erhalten oder eine Zerlegung des Gemisches zu erreichen, waren erfolglos. Im trockenen, mit Bromdampf beladenen Kohlendioxydstrom oder bei der Behandlung mit Brom in Benzol trat keine tiefgreifende Einwirkung ein und es bildete sich nur eine geringe Menge Tellurtetrabromid und $(NH_4)_2TeBr_6$. Hatten somit die Bromierungsversuche und die Erhitzung des Tellurstickstoffproduktes eine nähere Charakterisierung nicht ermöglicht, so gab nunmehr die Einwirkung von Wasser bessere Resultate. Nach den Erfahrungen Eberts hatte, wie erwähnt, die Berührung der frisch dargestellten Substanzen mit Wasser stets zur Explosion geführt. Die Erkenntnis des Wesens dieser Erscheinung wies einen Weg, die Einwirkung des Wassers ohne Explosion zu erreichen. Man befeuchtete die Rohprodukte mit Äther und konnte nunmehr gefahrlos Wasser hinzubringen. Dabei erwies sich der größte Teil der Substanz gegen Wasser als recht beständig. Das Wasser nimmt alkalische Reaktion an und enthält nach der Einwirkung Ammoniak, Brom und Tellur, während ein gelbes Produkt unlöslich zurückbleibt. Gründlich mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure, später Phosphorpentoxyd getrocknet, stellt es ein lockeres gelbes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen auf 150° nicht verändert, in der Flamme aber lebhaft detoniert. Die Analyse ergibt Tellur, Stickstoff, einen meist sehr geringen Bromgehalt und einen größeren oder kleineren Restbetrag. Nimmt man diesen Restbetrag als noch anhaftendes Wasser an, so ergibt sich für das Verhältnis Tellur zu Stickstoff ein Wert, der dem aus der Formel TeN berechneten nahekommt. Da auch Metzner seine Produkte mit

Wasser ausgewaschen hatte, so erklärt sich die von ihm angegebene Zusammensetzung wohl in dieser Weise.

Dieser fragliche Restbetrag ist jedoch nicht nur als Wasser anzusprechen, denn erstens wäre ein derartiger Wassergehalt auffallend hoch, und zweitens ergaben spätere Gesamtanalysen solcher mit Wasser ausgezogenen Produkte einen höheren Sauerstoffgehalt als der anwesende Wasserstoff verlangt. Aus den Analysen des erhaltenen Materials und der der Filtrate kam man schließlich zu folgender Annahme über den Verlauf der Einwirkung von Wasser: Versetzt man die Röhren-Rohprodukte (wie die aus Ammoniak und Tellurtetrabromid erhaltenen explosiven Präparate kurz genannt seien) mit Wasser, so wirkt dieses nur auf die bereits von Ebert als Beimengungen angenommenen ammonbasischen Zwischenprodukte ein. Diese, für die Formeln wie $Te_3Br_6N_2$ in Betracht gezogen wurden, werden also zu Ammoniak, Bromwasserstoff und telluriger Säure hydrolysiert. Ammonium, Brom und etwas Tellur finden sich daher im Filtrat. Die Hauptmenge der entstandenen tellurigen Säure bleibt, da sie schwer löslich ist, bei dem nur wenig oder gar nicht angegriffenen eigentlichen Tellursticktoff zurück. Der gelbe Rückstand, der beim Auswaschen hinterbleibt, ist also ein Gemisch von Tellurstickstoff und evtl. noch wasserhaltigem Tellurdioxyd. Außerdem enthalten die Produkte oft noch eine geringe Menge Brom, die von noch nicht völlig ausgewaschenem Ammoniumbromid herrühren kann. Die Analysen der mit Wasser gewonnenen Produkte, wobei Tellur durch Fällung, Stickstoff als NH_3, Brom als AgBr, Wasserstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd, Sauerstoff durch Reduktion mit Wasserstoff zu Wasser bestimmt wurden, ergaben Werte, aus denen die Zusammensetzung der Gemische berechnet werden konnte, wenn man die oben angenommene Zusammensetzung aus Tellurdioxyd, Wasser, Ammoniumbromid und Tellurstickstoff zugrunde legte. Es läßt sich dann aus dem Bromwert der Gehalt an Ammoniumbromid berechnen. Zieht man den im Ammoniumbromid enthaltenen Wasserstoff von dem, übrigens ums Vielfache größeren, Gesamtwasserstoffgehalt ab, so ergibt sich ein Restbetrag an Wasserstoff, der nur an Sauerstoff in Form von Wasser gebunden sein

kann. Ein diesem Wasser entsprechender Teil des Sauerstoffs ist also von dem Gesamtsauerstoff abzuziehen. Der Überschuß muß in Form von TeO_2 an Tellur gebunden sein. Nach Berechnung des TeO_2-Gehaltes findet man endlich einen Restbetrag an Stickstoff und Tellur, der dann die Zusammensetzung des in dem Produkt enthaltenen Tellurstickstoffes ergibt. Sämtliche durchgeführten Analysen und Berechnungen an Präparaten, die aus verschiedenen Darstellungen und Extraktionen mit Wasser herstammten, ergaben Werte, die sehr befriedigend mit der Formel Te_3N_4 in Einklang stehen, obwohl die Produkte untereinander einen stark wechselnden Gehalt der einzelnen Bestandteile zeigten. Das so durch Ausziehen des Rohproduktes mit Wasser und Trocknen im Vakuum erhaltene gelbe Pulver ist also in der Hauptsache ein Gemisch von TeO_2 und Te_3N_4 und soll weiterhin hier sets als Mischprodukt bezeichnet werden. Es ist wasserbeständig, wird aber von verdünnten Mineralsäuren und von Alkalien, auch von stärkerem Ammoniak rasch gelöst. Das kanariengelbe Pulver stellt unter dem Mikroskop gelbe, undurchsichtige, stets amorphe Bröckchen dar, deren Farbe oder amorphe Gestalt sich auch beim Lösen in Säure bis zum letzten Rest nicht ändert.

Der Gehalt an Te_3N_4 verleiht ihm die gelbe Farbe sowie die Eigenschaft, in der Flamme mit scharfem Knall zu explodieren. Durch die Verdünnung mit dem indifferenten TeO_2 sind natürlich die explosiven Eigenschaften des Tellurstickstoffs gemildert. Es ist deshalb nicht überraschend, daß er mit Brom auch nach dem Trocknen im Hochvakuum nicht mehr explodiert, daß seine Zerfallstemperatur höher liegt (bei etwa 320°), daß seine Reibungsempfindlichkeit sehr gering ist. Nur beim Verreiben in der Reibschale tritt Zerfall unter Abscheidung von schwarzem Tellur ein. Aus der Darstellung des Mischproduktes ist auch ersichtlich, daß der Tellurstickstoff gegen Wasser recht beständig ist. Daß man trotzdem bei seiner Darstellung für peinlichen Ausschluß von Feuchtigkeit sorgen muß, steht damit nicht im Widerspruch, denn gerade die Zwischenprodukte sind es, die leicht hydrolysiert und so weiteren Umwandlungen in das endgültige Produkt entzogen werden.

Bei dem Versuch, das Mischprodukt durch erneute Behandlung mit flüssigem Ammoniak vollständig zu Te_3N_4 umzusetzen, ergab sich, daß keine Einwirkung erfolgte. Die Verbindungen des Tellurs erleiden eben so sehr viel leichter Hydrolyse als Ammonolyse, daß schon bestehende Tellur-Sauerstoffbindungen bei dieser Art der Einwirkung keinesfalls wieder durch Tellur-Stickstoffbindungen ersetzt werden können.

Alle Bemühungen, eine Trennung des Tellurdioxyds vom Tellurstickstoff zu erreichen, schlugen fehl. Zuerst wurde das Verhalten des durch Hydrolyse von Tellurtetrabromid hergestellten Tellurdioxyds gegen die verschiedensten organischen Lösungsmittel und gegen flüssiges Schwefeldioxyd untersucht, dann wurde in gleicher Weise das Mischprodukt mit denselben Lösungsmitteln behandelt. In beiden Fällen erfolgte weder Lösung einer Komponente noch eine sonstige Einwirkung. Auch mit stark verdünnter Salpetersäure, mit Weinsäurelösung oder mit 8%igem Ammoniak war keine Trennung durch Auflösung des Tellurdioxyds zu erzielen. Stets blieb entweder noch Tellurdioxyd in größeren Mengen den Produkten beigemischt, oder es trat vollständige Auflösung beider Bestandteile ein. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Mischprodukt ergab ebenfalls keine Möglichkeit der Trennung. Das hierbei entstehende grünlichgelbe Reaktionsprodukt von wechselnder Zusammensetzung löste sich entweder überhaupt nicht, wie in Benzol oder Schwefelkohlenstoff, oder aber vollständig, wie in Aceton. Aus dieser Lösung waren jedoch beim Eindampfen keine wohlcharakterisierten Produkte zu erhalten. Da aber, abgesehen von der Zuführung von Chlorwasserstoff, an der Zusammensetzung nicht geändert worden war, so war eine Gesamtanalyse immerhin von Interesse. Sie ergab, in ähnlicher Weise wie oben für eine Zusammensetzung aus TeO_2, H_2O, Te_3N_4 und „angelagerter" HCl berechnet, für die Tellurstickstoffverbindung wiederum die Formel Te_3N_4. Damit soll jedoch über den Aufbau des Produktes nichts gesagt sein. Daß die Salzsäure nicht nur locker angelagert sein konnte, zeigte die Umsetzung mit Ammoniak. Es trat das typische Bild der langsamen Ammonolyse auf und es resultierte ganz ähnlich wie aus Tellurtetrabromid ein gelbes, hochexplosives Produkt,

welches übrigens auch noch Sauerstoff enthielt, in Übereinstimmung mit der oben schon mitgeteilten Erfahrung, daß Tellursauerstoffbindungen nicht durch Ammonolyse gelöst werden. Die langsame Einwirkung zeigte hier deutlich, daß Tellur-Chlorbindungen in dem vorliegenden Produkt bestehen mußten, deren Charakter allerdings in diesem Stadium der Untersuchung noch nicht festgelegt werden konnte. Weiter unten wird darüber Genaueres zu sagen sein.

Das mit Wasser entstandene, Tellurdioxyd und Tellurstickstoff enthaltende Mischprodukt konnte nun als Ausgangsmaterial für weitere Versuche dienen, da es verhältnismäßig unempfindlich ist, wenn es auch leider stets nur in kleiner Menge und auf ziemlich umständliche Weise dargestellt werden konnte. Man unterwarf es zuerst der Einwirkung von Brom. Es ergab sich, daß Brom keine Einwirkung zeigt. Weder in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, noch in gasförmigem Zustand trat eine Reaktion ein, auch flüssiges Brom, selbst im Bombenrohr bei 100° mit dem Präparat zusammen erhitzt, bewirkte keine Veränderung. Suspendiert man dagegen das Mischprodukt in Äther und kocht unter Bromzusatz oder leitet man bei Siedetemperatur Chlor ein, so erfolgt eine Umsetzung des Mischproduktes und es entstehen intensiv rotgelbe bzw. rein gelbe Produkte, die in stark glänzenden, meist verzerrten Oktaedern kristallisieren, optisch isotrop sind und sich als die schon lange bekannten, insbesondere von Gutbier und seinen Schülern[10] untersuchten Halogenosalze $(NH_4)_2TeBr_6$ und $(NH_4)_2TeCl_6$ erwiesen. Letztere Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Mischprodukt, sowohl in benzolischer Suspension als auch bei der Einwirkung gasförmigen Chlorwasserstoffs auf das trockene Material.

Im Gegensatz zum Schwefelstickstoff, bei dem die Halogenderivate das Bild so interessant gestalten, und ebenso gegenüber dem Selenstickstoff, dessen Halogenabkömmlinge Strecker und Claus[11] untersucht haben, zeigt der Tellurstickstoff also ein recht abgesättigtes Molekül. Anlagerung von Halogen findet nicht statt, nur Halogenwasserstoff wirkt ein. Dadurch erklärt sich auch die Tatsache, daß nur in Ätherlösung das Brom einwirkt, während Brom in Tetrachlorkohlenstoff nicht reagiert. Im Äther

ist nämlich das eigentlich wirkende Agens nicht das Brom, sondern der Bromwasserstoff, dessen Bildung durch Bromierung des Äthers zu erklären ist. Tatsächlich treten auch stets Bromwasserstoffnebel während des Verlaufs der Bromierung auf, insbesondere aber konnte die Bildung von Aldehyd-Bromal festgestellt werden. Wenn so auch die Erwartung, daß man durch schrittweise Einführung von Halogen einen Einblick in Aufbau und Molekülgröße des Tellurstickstoffs erlangen könnte, sich nicht erfüllte, so ist doch das glatte und einigermaßen quantitative Entstehen obiger Halogenosalze wiederum eine starke Stütze für die Formel Te_3N_4. Die Einwirkung von HCl, die nicht, wie zuerst angenommen wurde, nur eine Anlagerung darstellt, ist somit ein Vorgang, der durchaus mit einer Hydrolyse vergleichbar ist und verläuft nach der Gleichung:

$$Te_3N_4 + 16\,HCl = 3\,TeCl_4 + 4\,NH_4Cl.$$

Diese beiden Komponenten ergeben dann Ammoniumhexachlortellurat und Tellurtetrachlorid:

$$3\,TeCl_4 + 4\,NH_4Cl = 2\,(NH_4)_2TeCl_6 + TeCl_4.$$

In Übereinstimmung mit dieser Formulierung wurde auch stets eine etwa entsprechende Menge $TeCl_4$ bzw. $TeBr_4$ als zweites Reaktionsprodukt gefunden. Diese Formulierung soll übrigens nicht ausdrücken, daß sich $(NH_4)_2TeCl_6$ erst sekundär aus fertigem Ammoniumchlorid und Tellurtetrachlorid bilde. Im Gegenteil bewies ein Versuch, daß durch Zusammenerhitzen von NH_4Br und $TeBr_4$ in Alkohol oder Aceton (worin $[NH_4]_2TeBr_6$ löslich ist), keine Bildung von $(NH_4)_2TeBr_6$ eintrat.

Sowohl die Produkte der Bromierung als auch Vergleichspräparate von $(NH_4)_2TeBr_6$ reagieren mit flüssigem Ammoniak ganz analog wie das Tellurtetrabromid. Dabei verläuft allerdings die Ammonolyse auffallend langsam. Da als erste Phase der Reaktion eine Anlagerung des Ammoniaks anzunehmen ist, so ist diese Verzögerung verständlich, denn die Verbindung $(NH_4)_2TeBr_6$ ist koordinativ soviel gesättigter als Tellurtetrabromid, daß eine Addition nur unvollkommener eintritt.

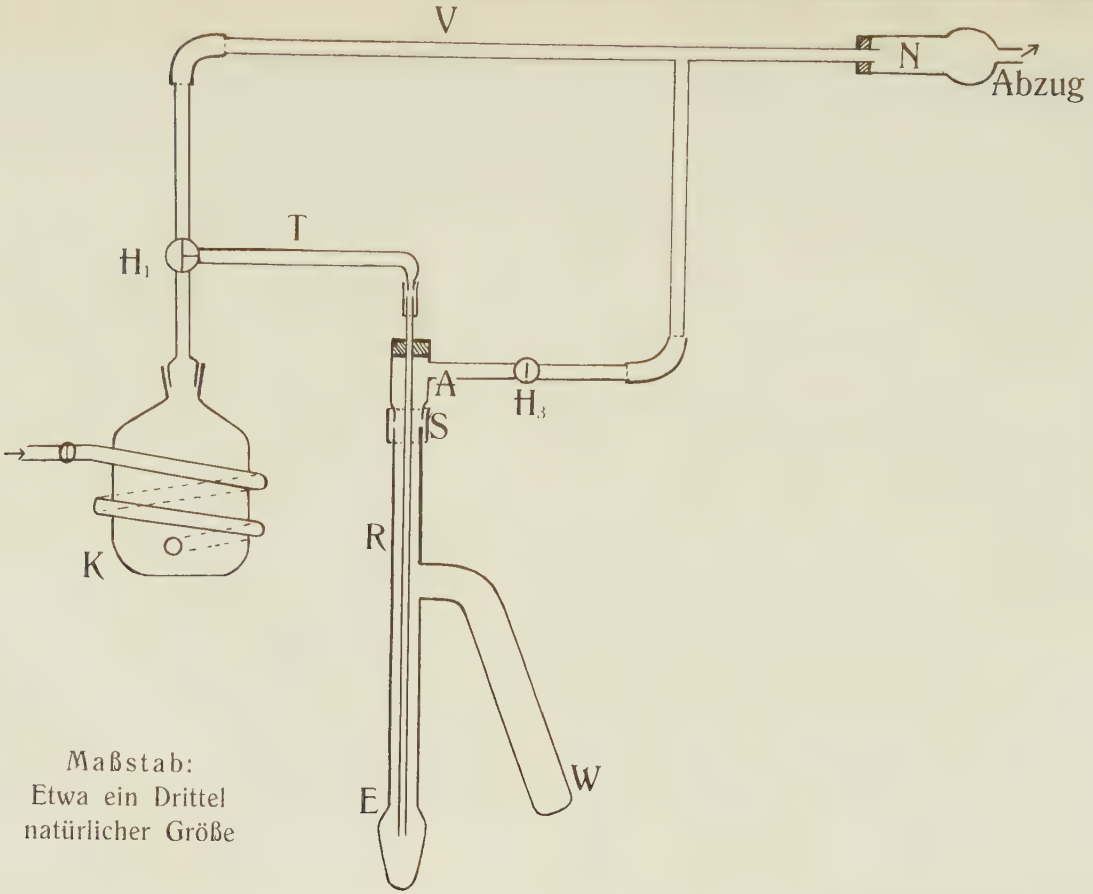
Zusammenfassend kann also gesagt werden: Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Tellurtetrabromid entsteht

Te_3N_4 im Gemisch mit ammonbasischen Zwischenprodukten. Diese Zwischenprodukte sind gegen Reibung, Schlag und Temperaturerhöhung sehr empfindlich und darauf beruht die große Explosionsneigung des Rohproduktes. Durch Wasser werden diese Zwischenprodukte rasch hydrolytisch gespalten und es hinterbleibt ein Gemisch von reinem Tellurstickstoff (Formel Te_3N_4) und Tellurdioxyd mit geringem Wasser- und Bromgehalt. Aus dem Verhalten dieses Präparats ergibt sich, daß der Tellurstickstoff Te_3N_4 ein Körper von mäßig explosiven Eigenschaften ist. Seine Explosionstemperatur liegt bei ca. 320°, gegen kaltes Wasser ist er recht beständig. Durch Wasser in der Wärme, durch verdünnte Mineralsäuren und durch Alkalien wird er zersetzt. Halogene wirken nicht ein, Halogenwasserstoff wirkt hydrolysenartig, dabei entstehen als Endprodukte und einzig faßbare Verbindungen Tellurhalogenide und Halogenosalze des Typs $(NH_4)_2TeX_6$.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsproduktes.

An dem von Metzner[1] sowie von Ebert[2] benutzten Herstellungsweg für den Tellurstickstoff, nämlich Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Tellurtetrabromid, wurde im Prinzip nichts geändert. Um jedoch eine verhältnismäßig einfache Darstellung größerer Mengen zu ermöglichen, welche wegen der starken Explosionsgefahr in vielen kleinen Einzelportionen erfolgen mußte, wurde die auf der beigegebenen Tafel abgebildete Apparatur benutzt. Das mit Natronkalk und Kaliumhydroxyd vorgetrocknete Ammoniak wird im Gefäß K durch Kühlung mit Ätherkohlensäureschnee kondensiert, wobei sich die auf der Außenseite herumgeführte Spirale des Einleitungsrohres als sehr wirksam erweist. Die Kondensation erfolgt über eingebrachtem Natrium, da nur so eine vollständige Trocknung zu erzielen ist. Das aus K nach Entfernen des Kältebades abdestillierende Ammoniak kann durch das angeschliffene verzweigte Rohrstück T bei entsprechender Stellung des Dreiwegehahns H_1 durch die obere Rohrverbindung V und das vorgelegte Natronkalkrohr N in den Abzug entweichen. Andererseits besteht die Möglichkeit, das gasförmige Ammoniak durch T und ein enges langes Rohr bis in die Erweiterung E des eigentlichen Darstellungsrohres R zu leiten. Dort kann das Ammoniak durch Einkühlen des unteren Rohrteiles (R-E) wieder kondensiert werden, während der Überschuß durch den Ansatz A, den Hahn H_3 und das zum Schutz gegen Feuchtigkeit angebrachte Natronkalkrohr N zum Abzug entweicht. Man kondensiert so in R-E eine ausreichende Ammoniakmenge (etwa zwei Drittel der Rohrlänge von E bis zum Ansatz des Waschschenkels W), löst dann die das Rohr R mit A verbindende Schlauchverbindung S und entfernt durch Senken



Maßstab:
Etwa ein Drittel
natürlicher Größe

des Kühlbades und des Rohres R diese beiden ganz aus der Apparatur. Das jetzt aus K abdestillierende Ammoniak wird nach Umschalten von H_1 und Schließen von H_3 durch V und N zum Abzug geleitet. In das immer noch im Kühlbad befindliche, ammoniakgefüllte Rohr R wird nun rasch ca. 0,8 — 1 g gepulvertes Tellurtetrabromid eingeworfen, worauf das Rohr zugeschmolzen wird. Durch Schütteln und stetiges Wiedereinkühlen muß die Umsetzung gleichmäßig gestaltet werden. Ist das Reaktionsprodukt hellgelb und schleimig-voluminös geworden, so ist starkes Kühlen mit Äther-Kohlensäureschnee nicht mehr nötig und eine Aufbewahrung der Röhren, etwa über Nacht, möglich. Zum Auswaschen des neben Te_3N_4 gemäß der Reaktionsgleichung

$$3\,TeBr_4 + 16\,NH_3 = Te_3N_4 + 12\,NH_4Br$$

entstehenden Ammoniumbromids verfährt man nun folgendermaßen: Durch Neigen des Rohres R kann das flüssige Ammoniak, welches das Ammoniumbromid gelöst enthält, in den Waschschenkel W abgegossen werden. Das bei dieser Extraktion allmählich dichter und schwerer werdende Reaktionsprodukt bleibt in E zurück. Durch Kühlen des Schenkels E in Eis-Kochsalz und Erwärmen des Schenkels W im Wasserbad auf 45—50° wird das Ammoniak von W nach E herüberdestilliert, während in W das ausgewaschene Ammoniumbromid zurückbleibt. Gelegentlich wurde die Erwärmung bis auf 75° gesteigert, wobei aber leicht durch stürmisches Aufsieden des Ammoniaks Ammonsalz mit übergerissen wird. Nach Durchmischung von Reaktionsprodukt und frischem Ammoniak durch Schütteln und nach dem Absitzenlassen wird der Vorgang wiederholt. Nach 30maligem Extrahieren ist erfahrungsgemäß das Produkt vom Ammoniumbromid sicher befreit und das hochexplosive Produkt Eberts in E entstanden. Die geschlossenen Röhren können nun bis zur Verwendung in einem kühlen Raum aufbewahrt werden. Dabei ist nur zu beachten, daß zwischen dem reinen Lösungsmittel in E und der ziemlich konzentrierten Salzlösung in W isotherme Destillation eintritt, so daß das Produkt in E schließlich trocken wird und dann gegen Erschütterungen empfindlich sein kann. Überhaupt ist bei dieser Darstellung mit gelegentlichen Explosionen stets zu rechnen. Bei derartigen Explosionen trat auch wieder die

schon früher beobachtete außergewöhnliche Brisanz in Erscheinung. So wurde eine 6 mm starke Schutzscheibe von einem Röhrensplitter mit solcher Wucht durchschlagen, daß die Scheibe an der Einschußstelle ein wenig mehr als nadelfeines Loch zeigte, während die Ausschußstelle muschelförmig ausgebrochen war.

Zur Entnahme der unter Ammoniak aufbewahrten Substanz wird das Rohr R an beiden Schenkeln bei E und W gut mit Äther-Kohlensäure eingekühlt und dann durch Abschneiden der Spitze geöffnet. Dabei explodiert manchmal ein Beschlag von Tellurstickstoff, der an den Rohrwandungen haftet. Diese Explosion ist jedoch harmlos und der Zerfall pflanzt sich nicht auf die unter Ammoniak befindliche Hauptmenge des Präparates fort. Er tritt übrigens nur dann auf, wenn durch langes Einkühlen vor dem Öffnen der Dampfdruck des Ammoniaks sehr erniedrigt wurde, so daß der Beschlag fast ebenso wie im Vakuum getrocknet und dadurch hochempfindlich wurde. Auf die kurz über E abgeschnittenen Rohrenden wird dann zum Schutz gegen Feuchtigkeit ein Natronkalkrohr aufgesetzt und das Ammoniak durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur abgedunstet. Danach wird mit einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe bei etwa 1 mm Hg-Druck zur Entfernung des letzten Ammoniakrestes längere Zeit evakuiert. Nunmehr können von den Produkten Analysen ausgeführt werden. Entweder bewirkt man die Zersetzung in der bei Ebert[1] beschriebenen Weise durch Stehenlassen der Substanz mit Wasser in einem Ammoniak-Destillationskolben, oder man beseitigt die Wasserempfindlichkeit der Produkte durch einige Tropfen Äthers und löst dann, wenn es sich um eine Halogenbestimmung handelt, in reiner Natronlauge, andernfalls in Säure. Auf diese Weise wurden für die Zusammensetzung der Rohprodukte folgende Werte erhalten:

1. 0,0711 g Einwage ergaben 0,0102 g AgBr, verbrauchten 5,3 ccm 0,1 n HCl und gaben 0,0587 g Te.
2. 0,1927 g Substanz ergaben 0,1572 g Te, verbrauchten 16,8 ccm 0,1 n HCl.
3. 0,1872 g Einwage ergaben 0,0289 g AgBr, 0,1544 g Te, verbrauchten 13,23 ccm 0,1 n HCl.
4. 0,1867 g Einwage ergaben 0,0272 g AgBr, 0,1515 g Te, verbrauchten 17,6 ccm 0,1 n HCl

	Te	N	Br
I.	82,6 %	10,4 %	6,1 %
II.	81,5 %	12,2 %	6,3 % (Rest)
III.	82,5 %	9,9 %	6,6 %
IV.	81,1 %	13,2 %	6,2 %.

Diese Zahlen sind durchaus vergleichbar mit den von Ebert erhaltenen Werten. Ebert fand für seine Produkte u. a.:

	Te	N	Br
I.	82,89 %	11,27 %	5,84 %
II.	78,45 %	11,99 %	9,56 %.

Daß die von mir erhaltenen Produkte eine merklich gleichmäßigere Zusammensetzung haben, erklärt sich wohl dadurch, daß durch die mehrere Tage dauernde Darstellung und Extraktion die Ammonolyse zum Endgleichgewicht geführt hatte, während die Darstellungsweise Eberts bei tieferer Temperatur und kürzerer Herstellungsdauer Präparate mit noch wechselnden Mengen Zwischenprodukten lieferte.

Verhalten des Rohproduktes gegen Äther.

Mit trockenem Äther übergossen, gaben 0,2149 g Substanz nach dem Abdunsten des Äthers im Hochvakuum 3,6 mg Gewichtszunahme. 0,2233 g Substanz, mit natriumtrockenem Benzol versetzt, zeigten nach der gleichen Behandlung eine Gewichtszunahme von 3,0 mg; durch erneutes Evakuieren ließ sich an diesem Gewicht nichts mehr ändern, jedoch trat eine Gewichtsabnahme um 3,5 mg ein, wenn das Präparat im trockenen Luftstrom auf 130° erhitzt wurde. Diese Produkte zeigten wieder die große Empfindlichkeit der Ausgangspräparate: ein mit Äther vorbehandeltes Produkt wurde durch Evakuieren getrocknet und auf 130° erhitzt, beim Zutropfen von Brom trat heftige Explosion ein.

Erhitzungsversuche.

Eine Röhre mit ca. 180 mg Substanz wurde, nach halbstündigem Evakuieren mit der Hochvakuumpumpe, gewogen und dann unter Natronkalkverschluß im Aluminiumblock erhitzt. Nach jedes-

maligem Abkühlen wurde das Gewicht der Röhre bestimmt. Diese Wägungen zeigten, daß nur vorübergehende geringe Gewichtsabnahme stattfand, offenbar hervorgerufen durch Austreiben von adsorbierten Gasen und Flüssigkeitsspuren. Nach 12stündigem Verweilen im Exsikkator ist das Gewicht wieder normal geworden.

Röhre und Substanz	21,5611 g
Nach $1^1/_2$ Stunden auf 180°	21,5596 g
$1^1/_2$ Stunden auf 195°	21,5600 g
$1^1/_2$ Stunden auf 205°	21,5598 g
Nach 12stündigem Verweilen bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator	21,5613 g
$1^1/_2$ Stunden auf 225°	21,5601 g

Beim Weitererhitzen im Verlauf einer halben Stunde auf 252° trat bei dieser Temperatur heftige Explosion ein. Während der Erhitzung zeigten sich keine Sublimate, und abgesehen von einer leichten reversiblen thermochromen Farbvertiefung trat keine sichtbare Veränderung des Präparates ein. Die Explosion erfolgte bei Temperaturen, die von Präparat zu Präparat verschieden waren, was sich aus der nicht immer gleichmäßigen Zusammensetzung der einzelnen Produkte erklärt. Probe 1 detonierte nach zirka einhalbstündiger Erhitzungsdauer bei 245°; Probe 2, rasch erhitzt, zeigte die Explosionstemperatur 300°; Probe 3 explodierte bei 210°. Erwähnt sei, daß diese letzten drei Versuche in einer Kohlendioxydatmosphäre angestellt wurden, um einen evtl. Einfluß des Luftsauerstoffs durch beginnende Oxydation zu eliminieren (siehe u. a. Tammann und Kröger[12]).

Beim Erhitzen im Vakuum von ca. 2 mm erfolgte keine Explosion. Nach dem Auftreten eines minimalen weißen Anfluges (von NH_4Br?) zerstäubt schließlich die Substanz unter lebhafter Zersetzung und es tritt Sublimation des Tellurs und einer geringen Menge eines roten, bromhaltigen, mit Wasser hydrolysierenden Körpers, wahrscheinlich Tellurtetrabromid, auf. Es sei daran erinnert, daß die Röhrenrohprodukte über 6% Brom enthielten.

Versuche zur Isolierung von Zwischenprodukten der Ammonolyse.

Eine auf die oben beschriebene normale Weise angesetzte Röhre wurde nach zweimaligem Dekantieren 3 Stunden nach der Beschickung geöffnet, das Ammoniak abgedunstet und eine Probe entnommen. Diese Probe ist heller als Te_3N_4-Rohprodukt und gegen Reibung unempfindlich. Diese Unempfindlichkeit ist wahrscheinlich bedingt durch beigemengtes Ammoniumbromid. Dieses entsteht während des Abdunstens des Ammoniaks, da dabei die Ammonolyse weiter vor sich geht, und kann durch Auswaschen nicht mehr entfernt werden. Das Präparat wird von Wasser sofort weiß gefärbt (Hydrolyse) und detoniert stark in der Flamme.

Der im Rohr verbliebene Teil des Produktes wurde mit Aceton längere Zeit extrahiert und dann vom Aceton befreit. Es resultiert ein weißgelbes Pulver, welches in der Flamme nicht detoniert. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, ergibt das Produkt bei der Analyse folgende Werte:

0,0529 g Einwage ergaben 0,0311 g AgBr, 0,0266 g Te und verbrauchten 2,7 ccm 0,1 n HCl.

Entsprechend 25,0 % Br, 7,2 % N, 50,3 % Te und 17,5 % Rest.

Bromierungsversuche mit dem hochempfindlichen Röhrenrohprodukt.

0,7 g Rohprodukt wurden mit trockenem Äther in ein Schiffchen gebracht, worauf der Äther durch Erhitzen auf 110° und Abkühlen im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffinschnitzeln möglichst vertrieben wurde. Dann wurde gewaschenes und sorgfältig getrocknetes Kohlendioxyd darüber geleitet, dem zuerst geringe, später größere Mengen Bromdampf zugemischt wurden. Es resultierte ein ungleichmäßig rotbraungefärbtes Produkt, das auch nach langem Evakuieren stets noch Brom abgab. Auch beim Erhitzen auf 140° blieb die Substanz rotbraun. Mit trockenem Äther konnten aus dem Produkt geringe Mengen Tellurtetrabromid ausgezogen werden. Aus dem Rückstand löst absoluter Alkohol noch kleine Mengen einer anderen Substanz heraus, die beim Abdunsten des Lösungsmittels in rotorange-

farbenen, stark glänzenden, nicht doppelbrechenden oktaedrischen Kristallen hinterblieb, und die sich beim Vergleich mit $(NH_4)_2TeBr_6$ als mit diesem identisch erwies. Der in Alkohol und Äther unlösliche Rückstand des Bromierungsproduktes war hellgelb gefärbt und detonierte lebhaft in der Flamme. Die Analyse ergab aus:

0,1294 g Einwage 0,0294 g AgBr, aus 0,1458 g Einwage 0,1098 g Te und verbrauchte 10,16 ccm 0,1 n HCl.

Entsprechend 75,3 % Te, 9,8 % N, 9,7 % Br und 5,2 % Rest.

Danach hat die Hauptmenge des Ausgangsmaterials nicht mit dem Brom reagiert, da das angewandte Rohprodukt an sich schon ca. 6 % Brom enthält und ein auf 1 Molekül Tellurstickstoff eingetretenes Bromatom einen Bromwert von 15,4 % entspräche. Außerdem zeigt der Rückstand das gleiche Aussehen und Verhalten wie das Rohprodukt und ist somit als unverändertes Ausgangsmaterial anzusehen.

Einwirkung von Wasser auf das Röhrenrohprodukt.

Das im ersten Teil dieser Arbeit in seinem Verlauf und Ergebnis erläuterte Auswaschen mit Wasser wird in der Weise vorgenommen, daß zuerst den im Vakuum vom Ammoniak befreiten Tellurstickstoffpräparaten die Empfindlichkeit gegen Wasser durch Aufgießen von einigen Kubikzentimetern Äthers genommen wird. Dann werden die Produkte mit Wasser in ein Becherglas gespült, mehrfach mit Wasser dekantiert und in einem Berliner Filtertiegel B 1 unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe völlig ausgewaschen. Sofortiges Erhitzen des noch feuchten Produktes führt durch das anhaftende Wasser zur Hydrolyse, durch die eine Grauweiß-Verfärbung hervorgerufen wird. Der feuchte Tiegelinhalt wird deshalb zuerst über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator während eines Tages getrocknet und dann durch Erhitzen auf 130° oder über Phosphorpentoxyd von den letzten Feuchtigkeitsspuren befreit. Dieser Weg wurde zur Darstellung desjenigen Mischproduktes eingeschlagen, dessen Analyse die Zusammensetzung des Tellurstickstoffs ergab. Variiert wurde das Verfahren durch Anwendung von Salpetersäure oder von Weinsäure als Waschflüssigkeit. Zur Darstellung größerer Mengen

dieser wasserbeständigen Mischprodukte für die späteren Halogenierungsversuche wurde auch teilweise ein wesentlich vereinfachtes Herstellungsverfahren angewendet: Auf die Extraktion des bei der Darstellung des Tellurstickstoffes entstehenden Ammoniumbromids mit flüssigem Ammoniak wurde verzichtet. Das Ammonsalz wird mit Wasser beseitigt, wobei gleichzeitig die Zersetzung der ammonbasischen Zwischenprodukte erreicht wird. Demgemäß wurden einfache, gerade Kondensationsröhren ohne den seitlichen Waschschenkel mit Ammoniak und Tellurtetrabromid beschickt, zugeschmolzen, mehrere Tage lang unter häufigem Schütteln umgesetzt, geöffnet und das entstandene Gemisch von Ammonsalz und Roh-Tellurstickstoff mit Wasser ausgezogen. Es gelang so, innerhalb von 5—6 Tagen durch Verarbeitung von 15 Röhren bis zu 2,5 g Mischprodukt herzustellen. Die so dargestellten Präparate gleichen durchaus denen, die aus dem mit flüssigem Ammoniak vom Ammoniumbromid befreiten Tellurstickstoff hergestellt wurden, haben aber manchmal einen etwas höheren Bromgehalt, der aber für viele Zwecke belanglos ist. Die anfallenden körnigen gelben Massen werden zu Umsetzungen fein gepulvert, was mit der nötigen Vorsicht und in kleinen Mengen in einer Reibschale ausgeführt werden kann. Ihre Analyse ergab folgende Werte:

1. 0,1644 g Einwage ergaben 0,1384 g Te, 0,0135 g N, 0,0012 g Br.
2. 0,2773 g Einwage ergaben 0,2232 g Te, 0,0227 g N, 0,0019 g Br.

	Te	N	Br	Rest
I.	84,2 %	8,2 %	0,7 %	6,9 %
II.	80,5 %	8,2 %	0,65 %	10,65 %.

Nimmt man, wie im theoretischen Teil erörtert, an, daß der Rest aus Wasser besteht, so ergibt das Verhältnis Tellur zu Stickstoff einen Wert, der dem aus der Formel TeN berechneten nahekommt.

Es berechnet sich für Analyse:

I. Te = 91,1 % N = 8,9 %
II. Te = 90,7 % N = 9,3 %.

Theoretischer Wert für TeN berechnet:

Te = 90,1 % N = 9,9 %.

Die Filtrate der wäßrigen Auszüge reagieren alkalisch und ergeben beim Eindampfen grauweiße Krusten von Ammoniumbromid und Ammoniumtelluriten. In einem Filtrat wurden z. B. 0,1224 g Br, 0,0455 g N und 0,0190 g Te gefunden, in einem anderen 0,0104 g Br, 0,0075 g N und 0,0187 g Te.

Totalanalysen der mit Wasser ausgewaschenen Produkte.

Die Bestimmung des Wasserstoffs geschah durch Verbrennung mit Kupferoxyd, die gewogene Substanzmenge wurde dabei auch noch mit ausgeglühtem Kupferoxydpulver gemischt und im Verbrennungsrohr sehr vorsichtig erhitzt. Die Sauerstoffbestimmung wurde durch Zersetzung der Substanz im trockenen und luftfreien Wasserstoffstrom vorgenommen und das entstandene Wasser wie üblich bestimmt. Zur Milderung der Explosion wurde die Einwage mit feinem, im Wasserstoffstrom ausgeglühtem Sand innig gemischt. Zur Entfernung der im Sandpulver eingeschlossenen Luft wurde die beschickte Röhre zweimal evakuiert, dann mit Wasserstoff gefüllt, worauf erst die Erhitzung begann.

Analysen I und II.

Doppelanalyse aus demselben Produkt.

Einwage 0,1550 g,	0,0066 g H_2O,	0,48 % H.
Einwage 0,1177 g,	0,0049 g H_2O,	0,47 % H.
Einwage 0,1036 g,	0,0011 g AgBr,	0,4 % Br.
Einwage 0,2030 g,	0,0046 g AgBr,	1,0 % Br.
Einwage 0,1955 g,	11,34 ccm 0,1 n HCl,	8,1 % N.
Einwage 0,1036 g,	5,9 ccm 0,1 n HCl,	8,0 % N.
Einwage 0,2030 g,	0,1648 g Te,	81,2 % Te.
Einwage 0,1010 g,	0,0820 g Te,	81,1 % Te.

Rest I 9,8 % O.
Rest II 9,4 % O.

Analyse III.

Verkürzte Darstellung durch Auswaschen eines nicht durch Extraktion vom Ammoniumbromid befreiten Produktes.

Einwage 0,1614 g, 0,0045 g H_2O, 0,31 % H.
Einwage 0,1107 g, 0,0150 g H_2O, 12,1 % O.
Einwage 0,1299 g, 0,0010 g Br, 0,8 % Br.
Einwage 0,1299 g, 0,1040 g Te, 80,1 % Te.
Einwage 0,1322 g, 0,00867 g N, 6,55 % N.

Analyse IV.

Einwage 0,1048 g, 0,0075 g H_2O, 0,8 % H.
Einwage 0,1044 g, 0,0220 g H_2O, 18,7 % O.
Einwage 0,1165 g, 0,0050 g N, 4,2 % N.
Einwage 0,1165 g, 0,0901 g Te, 77,3 % Te.

Auf Grund der im allgemeinen Teil gemachten Annahmen über die Zusammensetzung dieser Mischprodukte aus NH_4Br, H_2O, TeO_2, Te-N-Verbindung ergibt sich folgende

Berechnung:

Analyse I.

Zusammensetzung: 0,47 % H, 1,0 % Br, 8,0 % N, 81,1 % Te, 9,4 % O.

Auf 1,0 Gewichtsteile Brom entfallen im NH_4Br:

1. 0,17 Gewichtsteile N, diese von 8,0 abgezogen, ergibt Rest 7,83 % N.
2. 0,05 Gewichtsteile H, abgezogen von 0,47, Rest 0,42 % H.

Auf 0,42 Teile H entfallen im H_2O:

3,4 Teile O, ab von 9,4 gibt Rest 6,0 Teile O.

6,0 Teile Sauerstoff sind im TeO_2 gebunden an 23,9 Teile Te.

Der Rest enthält also:

57,2 Teile Te und 7,83 Teile N = **87,9 % Te** und **12,1 % N.**

Analyse II.

0,48 % H, 0,4 % Br, 8,1 % N, 81,2 % Te, 9,8 % O.

0,4 Teile Br < 0,07 N — Rest 8,0 N
0,4 Teile Br < 0,02 H — Rest 0,46 H.

0,46 H — 3,7 Teile O — Rest 6,10 O.

6,1 O — 24,3 Teile Te — Rest 56,9 Te.

56,9 Te — 8,0 N =

87,7 % Te — **12,3 % N.**

Analyse III.

0,31 % H, 12,1 % O, 0,8 % Br, 6,55 % N, 80,1 % Te.

0,8 Br < 0,14 N — Rest 6,4 N
0,8 Br < 0,04 H — Rest 0,27 H.

0,27 H — 2,2 O — Rest 9,9 O.

9,9 O — 39,4 Te — Rest 40,7 Te.

40,7 Te — 6,4 N =

86,6 % Te — 13,4 % N.

Analyse IV.

0,8 % H, 18,7 % O, 4,2 % N, 77,3 % Te.

0,8 H — 6,4 O — Rest 12,3 O.

12,3 O — 49,0 Te — Rest 28,3 Te.

28,3 Te — 4,2 N =

87,1 % Te — 12,9 % N.

Vergleicht man diese Werte mit den für TeN und für Te_3N_4 berechneten:

Te_3N_4 = 87,23 % Te — 12,77 % N.
TeN = 90,1 % Te — 9,9 % N.

so sieht man, daß für die im Mischprodukt vorliegende Tellur-Stickstoffverbindung nur die Formel Te_3N_4 in Frage kommt.

Zu beachten ist, daß diese recht befriedigend übereinstimmenden Werte aus Produkten von stark verschiedener Mischung der Komponenten erhalten wurden (Schwanken des O-Wertes zwischen 9,4 % und 18,7 %, des N-Wertes zwischen 4,2 % und 8,1 %!). Eine zufällige Übereinstimmung erscheint also völlig ausgeschlossen.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf das mit Wasser behandelte Mischprodukt.

Ein sorgfältig getrocknetes Mischprodukt wurde mit flüssigem Ammoniak wieder in eine Extraktionsröhre eingeschlossen, längere Zeit stehen gelassen und dann extrahiert. Im Waschschenkel waren nach vollständiger Rückdestillation des Ammoniaks

außer einer geringen Menge übergerissener Substanz keinerlei Rückstände. Das behandelte Produkt ändert sich weder in der Farbe, noch zeigt es nach dem Öffnen andere Eigenschaften als das Ausgangsmaterial. Die Analysenwerte zeigten, daß das Präparat noch Sauerstoff und Wasserstoff enthielt, also unverändert war.

Einwage 0,1068 g ergaben 0,0131 g AgBr, verbrauchten 8,96 ccm 0,1 n HCl, ergaben 0,0822 g Te, entsprechend:

77,0 % Te, 11,8 % N, 5,2 % Br, 6,0 % Rest.

Versuche zur Trennung von TeO_2 und Te_3N_4.

Als Lösungsmittel wurden verdünnte Essigsäure, Eisessig, Aceton, Diphenyl, Dioxan und flüssiges Schwefeldioxyd ohne Erfolg angewendet. Dabei ergab sich, daß der Tellurstickstoff in siedendem Diphenyl, also bei 255°, noch keine Zersetzung erleidet. Versuche, TeO_2 durch Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure oder Weinsäure zu entfernen, gaben kein besseres Ergebnis. Substanz mit 2n-Salpetersäure ausgewaschen:

0,1104 g Einwage ergaben 0,0025 g AgBr,
0,0867 g Te, verbrauchten 5,73 ccm 0,1 n HCl.
Te = 78,8 %, N = 7,3 %, Br = 1,0 %, Rest = 12,9 %.

Substanz mit Weinsäurelösung ausgewaschen:

Stickstoffbestimmung in 0,0415 g Substanz ergaben 0,0021 g N = 5 % N.

Einwirkung von HCl auf das Mischprodukt.

Über die in einem Schiffchen in dünner Schicht ausgebreitete Substanz wird trockener, gasförmiger Chlorwasserstoff geleitet. Von dem grüngelben Produkt lieferten:

0,2860 g Substanz, 0,4033 g AgCl = 34,9 % Cl
0,1445 g Te = 50,5 % Te
verbrauchten 10,94 ccm 0,1 n HCl = 5,36 % N.

Da außer Chlorwasserstoff nichts zugeführt und nichts weggenommen worden war, so kann die Substanz unbeschadet der

wirklichen Zusammensetzung als aus HCl und Mischprodukt bestehend angenommen werden. Darum wurden in 0,1596 g Substanz auch noch der Wasserstoff bestimmt. Diese Einwage lieferte 0,0224 g H_2O = 1,57 % H, der Rest von 7,67 % ist Sauerstoff.

Eine in ähnlicher Weise wie oben bei den Mischprodukten durchgeführte Berechnung liefert dann für den Tellur-Stickstoffrest auch hier die Formel Te_3N_4.

34,9 Cl entsprechen 0,99 Teilen H, Rest 0,58 H.
0,58 H, 4,64 O, Rest 3,03 O.
3,03 O, 12,1 Te, Rest 38,4 Te.
38,4 Te 5,36 N =
87,7 % Te **12,3 % N.**

Das bei der Einwirkung von Salzsäure erhaltene Produkt wurde wieder mit flüssigem Ammoniak umgesetzt und 20 mal extrahiert. Es entstand ein gelbes, hochexplosives Produkt, welches im Vakuum getrocknet und darnach analysiert wurde.

Einwage 0,0532 g:
0,0051 g AgCl = 2,4 % Cl
0,0429 g Te = 80,7 % Te
verbrauchten 4,5 ccm 0,1 n HCl = 11,8 % N.

Es bleiben 5,1 % Rest, da ja sauerstoff- und wasserstoffhaltiges Ausgangsmaterial der Einwirkung der Salzsäure ausgesetzt wurde.

Bromierungsversuche am Mischprodukt.

0,8 g Mischprodukt wurden fein gepulvert in trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und zuerst ein Tropfen Brom zugesetzt. Die Bromfärbung bleibt auch beim Erwärmen bestehen, so daß also kein sofortiger Bromverbrauch stattfindet. Nach weiterem Zusatz von ca. 3 g Brom wurde der Ansatz im Wasserbade auf 73—75° erwärmt. Die Temperatur wurde unterhalb der Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs (77°) gehalten, um eine etwa einsetzende Stickstoffentwicklung besser erkennen zu können. Im Verlauf von 20 Stunden war jedoch keine Gas-

entwicklung zu beobachten. Nachdem man nun noch eine halbe Stunde unter häufigem Schütteln bis zum Sieden erhitzt hatte, wurde der Tetrachlorkohlenstoff vom gelbroten Rückstand dekantiert und letzterer mit Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen. Im Lösungsmittel konnte nur Brom, jedoch keine Tellurverbindung festgestellt werden. Der Rückstand wurde dann weiter mit Äther ausgezogen; aus dem Äther ließ sich ein grün-gelbes Produkt in geringer Menge isolieren, welches Brom und Tellur enthielt und mit Wasser sofort unter Abscheidung von telluriger Säure hydrolysiert wurde. Es war also höchst wahrscheinlich ein Gemisch von $TeBr_4$ und $TeBr_2$. Der mit Äther behandelte Rückstand ist noch unverändertes Mischprodukt. Es ist gegen Wasser beständig, unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, gelb gefärbt und detoniert in der Flamme. Die Analyse ergibt aus

0,1350 g Einwage:

0,0226 g AgBr = 7,1 % Br
0,1019 g Te = 75,5 % Te
verbrauchten 6,65 ccm 0,1 n HCl = 6,9 % N.

Auch Einwirkung von flüssigem Brom im Bombenrohr bei 100° blieb erfolglos. Außer minimalen Mengen von N-freien Tellur-Brom-Verbindungen hinterbleibt unverändertes Mischprodukt.

Bromierung in Äther.

1 g Mischprodukt wurde in 125 ccm trockenen Äthers nach Zusatz von 3 g Brom unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und 5 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Dann wurde der gelbrote Bodensatz mit einem Glasstab zerteilt, erneut 3 g Brom hinzugefügt und noch eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Äther abgegossen und einer Destillation unterworfen. Es gingen dabei über Brom und Äther, es blieb zurück eine fast farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 175°. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, sinkt darin unter und wird beim Kochen davon unter Auftreten von Aldehydgeruch und saurer Reaktion zersetzt. Es handelt sich offenbar um das von Schützenberger[13] beschriebene Aldehydbromal $C_4H_5O_2Br_3(CBr_3CHO \cdot CH_3CHO)$.

Der nach dem Abgießen der Äther-Bromlösung hinterbliebene Rückstand wurde mit frischem Äther ausgezogen. Aus den Auszügen ergab sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als Rückstand ca. 0,7 g dem Aussehen nach fast reines Tellurtetrabromid, aber keine stickstoffhaltige Substanz.

0,3715 g ergaben 0,6091 g AgBr = 69,8 % Br
(berechnet für $TeBr_4$ 71,5 % Br).

Nach der Extraktion wurde das Produkt mit Aceton oder absolutem Alkohol behandelt, in welchen Lösungsmitteln es sich beim Erwärmen mit rotbrauner Farbe ziemlich gut auflöst. Zurück bleiben nur einige größere Körnchen unangegriffenen Mischproduktes. Aus der Acetonlösung wurde mit trockenem Äther ein gelbrotes, amorphes Pulver gefällt. Die Brombestimmung aus diesem Produkt ergab aus

0,0817 g Einwage 0,1398 g AgBr = 72,8 % Br.

Wiederauflösen in Aceton und erneutes Ausfällen liefert ein Produkt mit 74,23 % Brom:

0,1177 g Einwage ergaben 0,2053 g AgBr.

Zweimalige Wiederholung dieser Operation lieferte Produkte mit:

74,40 % und 74,46 % Bromgehalt.

0,1021 g Einwage ergab 0,1785 g AgBr.
0,1195 g Einwage ergab 0,2091 g AgBr.

Erneute Bromierungsansätze, in größerer Zahl in der gleichen Weise wie der beschriebene durchgeführt, ergaben stets dasselbe Resultat. Der so durch Ausfällung mit Äther erhaltene Körper ist ein gelbrotes Pulver, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff und auch in Dioxan. Beim Erhitzen mit letzterem färbt sich der Körper intensiv rot, wohl unter Bildung eines Oxoniumsalzes des Dioxans. Durch trockenes Erhitzen dieses Körpers entweicht das Dioxan wieder unter Rückbildung des unveränderten Bromkörpers. Weiterhin ist der Bromkörper schwer löslich in Eisessig, löslich in absolutem Alkohol und Aceton. Eine stark verdünnte alkoholische Lösung (schwach gelb gefärbt) erleidet auf Zusatz von Äther eine sehr merkliche Farbvertiefung. Mit

Wasser wird das Produkt sofort unter Abscheidung von weißer telluriger Säure zersetzt. Im trockenen Luftstrom auf 150° erhitzt, zeigte das Präparat keine Veränderung, vorgelegte Jodkalium-Lösung ließ keine Bromabgabe erkennen. Aus der alkoholischen Lösung, später auch aus Bromwasserstoffsäure (worin sich der Körper gelbrot ohne Hydrolyse löst) durch Eindunsten abgeschieden, zeigt das Produkt stark glänzende, durchsichtige, optisch isotrope, meist verzerrt oktaedrische Kristalle von dunkelroter Farbe. Diese Eigenschaften, Vergleich mit einem hergestellten Vergleichspräparat, die Analysen und die Umsetzung mit flüssigem Ammoniak stellen den Körper als $(NH_4)_2TeBr_6$ sicher.

Gefunden:

0,1320 g Einwage ergaben 0,2315 g AgBr = 74,64 % Br.
0,0820 g Einwage ergaben 0,1432 g AgBr = 74,32 % Br.
0,1338 g Einwage ergaben 0,0269 g Te = 20,10 % Te.
0,1137 g Einwage verbrauchten 3,62 ccm 0,1 n HCl = 4,46 % N.

Berechnet für $(NH_4)_2TeBr_6$:

74,57 % Br 19,83 % Te 4,36 % N.

Die Umsetzung dieses Komplexsalzes mit flüssigem Ammoniak, in der eingangs beschriebenen Weise durchgeführt, ließ nach einem auffallend langsamen Verlauf der Ammonolyse ein Produkt entstehen, welches sich in nichts von den aus $TeBr_4$ erhaltenen Rohtellurstickstoffpräparaten unterschied. Die Analyse ergab:

Aus 0,0925 g Einwage:

0,0137 g AgBr . . . . . 6,3 % Br.
8,0 ccm 0,1 n HCl . . . . . 12,1 % N.
0,0761 g Te . . . . . 82,3 % Te.

Einwirkung von Chlor.

In eine Suspension von Mischprodukt in trockenem siedendem Äther wurde 2 Stunden lang trockenes Chlor eingeleitet. Es schieden sich dabei zitronengelbe Kristalle aus. Diese wurden mit Äther ausgewaschen, wobei Tellurtetrachlorid in Lösung geht. Dann wurde wie beim Bromierungsversuch mit Alkohol gelöst

und ein Teil dieser Lösung mit Äther versetzt, wobei aber hier nur ein rein weißes Pulver ausfiel, welches sich als Ammoniumchlorid erwies.

Einwage 0,1009 g:

0,2706 g AgCl . . . . . 66,34 % Cl.
18,55 ccm 0,1 n HCl . . . . . 26,17 % N.

Berechnet für NH_4Cl: 66,28 % Cl, 26,17 % N.

Ein Vergleichspräparat von $(NH_4)_2TeCl_6$ ergab beim Auflösen in Alkohol und Versetzen mit Äther ebenfalls nur eine Ausfällung von Ammoniumchlorid. Der andere Teil der alkoholischen Lösung ergab beim Eindunsten schwefelgelbe, reguläre, stark glänzende Oktaeder, identisch mit den Kristallen von $(NH_4)_2TeCl_6$. Die Chlorierung verläuft also analog der Einwirkung des Broms: nur durch entstandenen Chlorwaserstoff ist eine Reaktion eingetreten. So erklärt sich auch die früher unklar gebliebene Reaktion zwischen dem Mischprodukt (Te_3N_4; TeO_2) und Chlorwasserstoff. Es entsteht dabei $TeCl_2$, $TeCl_4$ und $(NH_4)_2TeCl_6$. Letzteres konnte bei einem erneut durch Einwirkung von Chlorwasserstoff dargestellten Präparat durch Umkristallisieren aus Salzsäure analysenrein erhalten werden. Die Analyse ergab:

0,0656 g Einwage 0,1487 g AgCl = 56,1 % Cl
Berechnet für $(NH_4)_2TeCl_6$ . . . . = 56,5 % Cl.

Die Bildung von $TeCl_2$ bei dieser Umsetzung dürfte auf eine Nebenreaktion des $TeCl_4$ mit dem Benzol zurückzuführen sein, da in einem Kontrollversuch $TeBr_4$ bei längerem Kochen mit Benzol kleine Mengen von $TeBr_2$ lieferte.

Zum Schluß sei noch aus einer größeren Anzahl von Vorversuchen erwähnt, daß Erhitzen von Te im trockenen Ammoniakstrom bis zum Auftreten der chlorgrünen Tellurdämpfe zu keinem Einwirkungsprodukt führte. — Wie zu erwarten, wirkt flüssiges Ammoniak auf frisch gefälltes Tellur selbst in drei Monaten nicht ein, während Schwefel bekanntlich bei dieser Behandlung Schwefelstickstoff liefert.

Literaturnachweis.

1. Metzner, Annales de Chim. Phys. (7), **15**, 257 (1898).
2. W. Strecker und U. Ebert, Berichte **58**, 2527.
3. Weitz, Annalen **410**, 117.
4. Le Blanc, Z. El. Ch. **11**, 813.
5. Reichinstein, Z. Phys. Ch. **97**, 257.
6. Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie IV, 1. Abteilung, 1. Hälfte, Leipzig 1927, S. 879.
7. Biltz und Friedrich, Z. anorg. Ch. **136**, 416.
8. Damiens, Annales de Chimie (9) **19**, 74.
9. Sabatier, „Die Katalyse", Leipzig 1927, S. 35.
10. Gutbier und Fleury, Journ. pr. Ch. (2) **86**, 150.
11. W. Strecker und Claus, Berichte **56**, 362 (1923).
12. Tammann und Kröger, Z. anorg. Ch. **169**, 1.
13. Schützenberger, Annalen **167**, 87.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1926 bis März 1928 in der anorganischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Marburg ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Strecker,

auf dessen Anregung hin die Untersuchungen vorgenommen wurden, bin ich für seine stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung aufrichtigen Dank schuldig. Zugleich sei mir gestattet,

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. K. v. Auwers

für das freundliche Interesse an der Arbeit und das stets erwiesene Wohlwollen wärmsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 22. Dezember 1900 wurde ich, Carl Wilhelm Mahr, in Essen a. d. Ruhr als Sohn des 1903 verstorbenen Kaufmanns Carl Mahr und seiner Ehefrau Auguste, geb. Bauer, geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit.

Nach dreijährigem Besuch der Volksschule durchlief ich das Helmholtz-Realgymnasium in Essen, welches ich Ostern 1919 mit dem Reifezeugnis verließ. Danach war ich vier Semester an der Universität Jena und ein Semester in Freiburg i. Br. als Student der Naturwissenschaften immatrikuliert. Vom August 1921 an war ich als Lernender, zuletzt als Verwalter in der Landwirtschaft tätig und besuchte außerdem zwei Winterhalbjahre lang die Landwirtschaftliche Lehranstalt Hofgut Geisberg in Wiesbaden. Vom Sommersemester 1924 ab an der Universität Marburg immatrikuliert, widmete ich mich dort dem Chemiestudium, bestand Ende Wintersemester 1924/25 das erste, im Sommersemester 1926 das zweite Verbandsexamen und war dann in der Zeit vom Juli 1926 bis Ende Wintersemester 1927/28 mit vorliegenden Untersuchungen beschäftigt.

Meinen akademischen Lehrern, den Herren v. Auwers, Strecker, Thiel, Weigel, Reißert, Anschütz, Krollpfeiffer, Wittig, Auerbach, Himstedt, Kaufmann, Knorr (†), Linck, Meigen, Meyer, Osann, v. Seidlitz, Skita, Vongerichten, Weber, Wepfer, Wien, v. Zahn bin ich für meine Ausbildung dankbar.